

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Juni 2005 (23.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/056629 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/48**,
18/66, C08J 9/32

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013990

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Dezember 2004 (09.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10358368.8 11. Dezember 2003 (11.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HUNTEMANN,**
Peter [DE/DE]; Hermann-Löns-Weg 9, 49448 Stemshorn
(DE). **SCHILLING, Udo** [DE/DE]; Lohneufer 42, 49356
Diepholz (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SYNTACTIC POLYURETHANES AND THEIR UTILIZATION FOR OFF-SHORE INSULATION

(54) Bezeichnung: SYNTAKTISCHE POLYURETHANE UND DEREN VERWENDUNG ZUR OFF-SHORE-DÄMMUNG

(57) Abstract: The invention relates to syntactic polyurethanes, which are obtained by reacting a polyisocyanate component a) with a polyol component, wherein the polyol component comprises b) a polyether polyol based on a bifunctional primer b1), a polyether polyol based on a trifunctional primer b2) and a chain-extending agent b3), in the presence of hollow microspheres c). The invention also relates to the utilization of syntactic polyurethanes for insulating off-shore pipes and the off-shore pipes thus insulated, in addition to other off-shore parts and pieces of equipment.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft syntaktische Polyurethane, erhältlich durch Umsetzung von einer Polyisocyanatkomponente a) mit einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) ein Polyetherpolyol auf Basis eines difunktionellen Startermoleküls b1), ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls b2) und ein Kettenverlängerungsmittel b3) umfasst, in Gegenwart von Mikrohohlkugeln c). Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung der syntaktischen Polyurethane zur Dämmung von Off-Shore-Rohre sowie die gedämmten Off-Shore-Rohre als solches, sowie anderer Teile und Geräte im Bereich Off-Shore.



WO 2005/056629 A1

Syntaktische Polyurethane und deren Verwendung zur Off-Shore-Dämmung

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft syntaktische Polyurethane, erhältlich durch Umsetzung von einer Polyisocyanatkomponente a) mit einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) ein Polyetherpolyol auf Basis eines difunktionellen Startermoleküls b1), ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls b2) und ein Kettenverlängerungsmittel b3) umfasst, in Gegenwart von Mikrohohlkugeln c). Ferner betrifft
- 10 die Erfindung die Verwendung der syntaktischen Polyurethane zur Dämmung von Off-Shore-Rohren sowie gedämmte Off-Shore-Rohre als solches, sowie andere im Off-Shore-Bereich eingesetzter Teile und Geräte.

- 15 Der Begriff syntaktische Kunststoffe umfasst im allgemeinen Kunststoffe, die Hohlfüllstoffe enthalten. Syntaktische Kunststoffe finden üblicherweise Verwendung als thermische Isolierbeschichtungen, aufgrund ihrer vorteilhaften Druckfestigkeit und Temperaturbeständigkeit bevorzugt im Off-Shore Bereich. Ebenfalls sind Anwendungen als Brandschutzmaterial und als Schallisolationsmaterial bekannt.

- 20 WO 87/1070 beschreibt ein Wärmeisolationsmaterial, bestehend aus elastomeren Kunststoff, wie beispielsweise Kautschuk oder Styrolbutadien, als Matrix und Mikrohohlglaskugeln, wobei die Mikrohohlglaskugeln in einer Menge von 40 – 80 Vol.-% eingearbeitet werden.

- 25 WO 99/3922, WO 02/72701 und EP-A-896 976 beschreiben syntaktische Polyurethane, die aus Polyurethan und Mikrohohlglaskugeln bestehen und bevorzugt als Isolierbeschichtung für Rohre im Off-Shore Bereich eingesetzt werden. Die Herstellung erfolgt durch Zugabe der Mikrohohlkugeln zu einer der Polyurethansystemkomponenten und anschließender Vermischung der Systemkomponenten.

- 30 Um gute Dämmeigenschaften eines Schaumsystems zu erhalten, ist es vorteilhaft, möglichst viele Mikrohohlkugeln in das System einzuarbeiten. Problematisch ist, dass hohe Füllstoffanteile zu Systemkomponenten mit hohen Viskositäten führen, die häufig thixotrop und unter Umständen nicht pumpfähig und schlecht vermischbar sind. Verstärkt wird diese Problematik dadurch, dass im Anwendungsbereich der Polyurethane
- 35 üblicherweise der gesamte Füllstoffanteil in die Polyolkomponente gegeben werden muss, da die Glashohlkugeln im allgemeinen nicht mit dem Isocyanat verträglich sind, weil durch den Wassergehalt und/oder den Alkalianteil an der Oberfläche von Glas eine Beeinträchtigung der Qualität des Isocyanats erfolgt.

- 40 Aufgabe der Erfindung war es, eine Rezeptur für die Herstellung von syntaktischen Polyurethanen bereit zu stellen, die einerseits eine hohe Beladung von Mikrohohlfüll-

stoffen ermöglicht und somit zu einer niedrigen Gesamtdichte führt, und andererseits die zur Off-Shore-Dämmung benötigten Eigenschaften, wie beispielsweise gute Dehnbarkeit und eine Erweichungstemperatur von mehr als 150°C gewährleistet. Des weiteren sollte auch ein hohes Maß an Verarbeitungssicherheit erreicht werden.

5

Die Erfindung konnte gelöst werden, indem ein syntaktisches Polyurethan durch Umsetzung von handelsüblichen Polyisocyanaten mit einer speziellen Polyolrezeptur hergestellt wurde.

10 Gegenstand der Erfindung ist daher ein syntaktisches Polyurethan, erhältlich durch Umsetzung von

- a) einer Polyisocyanatkomponente mit
- b) einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) die Bestandteile
 - b1) ein Polyetherpolyol auf Basis eines difunktionellen Startermoleküls,
 - 15 b2) ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls und
 - b3) ein Kettenverlängerungsmittel

umfasst, in Gegenwart von

- c) Mikrohohlkugeln.

20 Unter dem Begriff Mikrohohlkugel c) sind im Rahmen dieser Erfindung organische und mineralische Hohlkugeln zu verstehen. Als organische Hohlkugeln können beispielsweise Kunststoffhohlkugeln, z.B. aus Polyethylen, Polypropylen, Polyurethan, Polystyrol oder einem Gemisch daraus, eingesetzt werden. Die mineralischen Hohlkugeln können beispielsweise Ton, Aluminiumsilikat, Glas oder Gemische daraus enthalten.

25

Die Hohlkugeln können im Inneren ein Vakuum oder Teilvakuum aufweisen oder mit Luft, Inertgasen, beispielsweise Stickstoff, Helium oder Argon, oder Reaktivgasen, beispielsweise Sauerstoff, gefüllt sein.

30 Üblicherweise weisen die organischen oder mineralischen Hohlkugeln einen Durchmesser von 1 bis 1000 µm, bevorzugt von 5 bis 200 µm auf. Üblicherweise weisen die organischen oder mineralischen Hohlkugeln eine Schüttdichte von 0,1 bis 0,4 g/cm³ auf. Sie besitzen im allgemeinen eine Wärmeleitfähigkeit von 0,03 bis 0,12 W/mK.

35 Bevorzugt werden als Mikrohohlkugeln Mikroglashohlkugeln verwendet. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die Mikroglashohlkugeln eine hydrostatische Druckfestigkeit von mindestens 20 bar auf. Beispielsweise können als Mikroglashohlkugeln 3M – Scotchlite® Glass Bubbles verwendet werden.

40 Die Mikrohohlkugeln werden im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 50, mehr bevorzugt von 5 bis 35 Gew.-% und besonders bevorzugt

von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des resultierenden syntaktischen Polyurethans, zugegeben.

Für die Komponenten a) und b) gilt folgendes:

5

Die verwendeten Polyisocyanate a) umfassen die üblichen aliphatischen, cycloaliphatischen und insbesondere aromatischen Di- und/oder Polyisocyanate. Bevorzugt verwendet werden Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und insbesondere Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI). Die Isocyanate können auch modifiziert sein, beispielsweise durch Einbau von Uretdion-, Carbamat-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Allophanat- und insbesondere Urethangruppen.

Die in der Polyolkomponente b) verwendeten Polyetherpolyole werden nach literaturbekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden oder Alkalialkoholaten als Katalysatoren oder mit Hilfe von Doppelmetallcyanidkatalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt. Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.

Bevorzugt werden Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid, wobei insbesondere das Ethylenoxid in Mengen von 10 bis 50 % als Ethylenoxid-Endblock eingesetzt wird ("EO-cap"), so dass die entstehenden Polyole zu über 70 % primäre OH-Endgruppen aufweisen. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Alkylenoxid nur 1,2-Propylenoxid verwendet.

Als Startermolekül kommen bevorzugt Alkohole, Amine oder Alkanolamine in Betracht.

30

Es ist erfindungswesentlich, dass die Polyolkomponente b) die Bestandteile

- b1) ein Polyetherpolyol auf Basis eines difunktionellen Startermoleküls,
- b2) ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls und
- b3) ein Kettenverlängerungsmittel

35 umfasst.

Als difunktionelle Startermoleküle zu Herstellung des Bestandteils b1) kann beispielsweise Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6 oder Gemische davon verwendet werden. Bevorzugt wird

40 Diethylenglykol oder Dipropylenglykol verwendet.

Im allgemeinen wird die Alkoxylierung des Bestandteils b1) derart ausgeführt, dass der Bestandteil b1) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 400 g/mol bis 3500 g/mol, bevorzugt von 600 bis 2500 g/mol, besonders bevorzugt von 800 bis 1500 g/mol aufweist.

5

Als trifunktionelle Startermoleküle zu Herstellung des Bestandteils b2) werden bevorzugt Glycerin, Trimethylolpropan oder Gemische davon verwendet.

10 Im allgemeinen wird die Alkoxylierung des Bestandteils b2) derart ausgeführt, dass der Bestandteil b2) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 400 g/mol bis 8000 g/mol aufweist.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Polyolbestandteil b2) die Bestandteile b2-1) und b2-2), wobei es sich jeweils um ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls handelt, jedoch mit unterschiedlichen Molekulargewicht.

20 Der Bestandteil b2-1) umfasst ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 g/mol bis 3500 g/mol, bevorzugt von 1000 bis 3200 g/mol, besonders bevorzugt von 1500 bis 3000 g/mol, insbesondere von 1800 bis 2900 g/mol.

25 Der Bestandteil b2-2) umfasst ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 3500 g/mol bis 8000 g/mol, bevorzugt von 3700 bis 7000 g/mol, besonders bevorzugt von 4000 g/mol bis 6000 g/mol.

30 Die Polyolkomponente b) enthält ferner als Bestandteil b3) ein Kettenverlängerungsmittel. Unter Kettenverlängerungsmittel versteht man im allgemeinen verzweigte oder unverzweigte Alkohole oder Amine, bevorzugt 2-wertige Alkohole, mit einem Molekulargewicht von weniger als 400 g/mol, bevorzugt weniger als 300 g/mol, insbesondere von 60 bis 250 g/mol. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, Diethylenglykol oder Dipropylenglykol. Bevorzugt verwendet wird Dipropylenglykol.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyolkomponente b) als zusätzlichen Bestandteil b4) ein Polyetherpolyol auf Basis eines vier- oder höherfunktionellen Startermoleküls. Bevorzugt verwendet werden 4- bis 6-funktionelle Startermoleküle. Beispiele für geeignete Startermoleküle sind Pentaerythrit, Sorbitol und Saccharose.

40 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die einzelnen Bestandteile der Polyolkomponente b) (d.h. die Bestandteile b1), b2), gegebenenfalls in Form von b2-1) und b2-2), b3) und gegebenenfalls b4)) so gewählt, dass die Polyolkomponente b) eine

Viskosität von weniger als 500 mPas bei 25°C, bevorzugt von 200 bis 400 mPas bei 25°C, gemessen nach DIN 53019, aufweist.

Im allgemeinen werden die einzelnen Bestandteile der Polyolkomponente b) in folgenden Mengen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), eingesetzt:

- b1) in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-%,
- b2) in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-% und
- b3) in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 7 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 9 bis 18 Gew.-%.

Sofern Bestandteil b2) in die Bestandteile b2-1) und b2-2) aufgeteilt ist, so werden diese im allgemeinen in folgenden Mengen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), eingesetzt:

- b1) in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%,
- b2) in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%.

Sofern Bestandteil b4) verwendet wird, beträgt im allgemeinen die eingesetzte Menge 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%.

Gegebenenfalls können der Polyolkomponente noch Zusatzstoffe zugesetzt werden. Hier seien beispielsweise genannt Katalysatoren (Verbindungen, welche die Reaktion der Isocyanatkomponente mit der Polyolkomponente beschleunigen), oberflächenaktive Substanzen, Farbstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzstabilisatoren, Oxidationsschutzmittel sowie UV-Schutzmittel

Des weiteren kann die Polyolkomponente thixotropierende Additive, wie beispielsweise Laromin® C 260 (Di-methyl-methylen-Bis-Cyclohexylamin) enthalten. Im allgemeinen liegt die eingesetzte Menge dieser Additive zwischen 0,1 und 3 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Polyol-Komponente.

Ferner ist es möglich, der Polyolkomponente b) die aus dem Stand der Technik bekannten Treibmittel zuzusetzen. Es ist jedoch bevorzugt, dass die Isocyanatkomponente und die Polyolkomponente kein physikalisches und kein chemisches Treibmittel enthält. Ferner ist bevorzugt, dass diesen Komponenten kein Wasser zugesetzt wird. Somit enthalten die Komponenten a) und b) besonders bevorzugt kein Treibmittel, abgesehen von Restwasser, welches in technisch hergestellten Polyolen enthalten ist.

Ferner ist es besonders bevorzugt, wenn der Restwassergehalt durch Zusatz von Wasserfängern reduziert wird. Als Wasserfänger sind beispielsweise Zeolithe geeignet.

Die Wasserfänger werden beispielsweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyolkomponente b), eingesetzt.

Neben den erfindungsgemäßen syntaktischen Polyurethanen ist ferner Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von syntaktischen Polyurethanen durch Umsetzung von

a) einer Polyisocyanatkomponente mit

b) einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) die Bestandteile

b1) ein Polyetherpolyol auf Basis eines difunktionellen Startermoleküls,

10 b2) ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls und

b3) ein Kettenverlängerungsmittel umfasst, in Gegenwart von

c) Mikrohohlkugeln.

15 Für die verwendeten Komponenten a) bis c) wird hier auf vorstehende Ausführungen verwiesen. Ebenso gilt dies für die vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe.

Zur Herstellung der Polyurethane werden die Polyisocyanate a) Polyolkomponente b) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponente b) 1 : 0,5 bis 1 : 3,50 (entsprechend einem Isocyanatindex von 50 bis 350), vorzugsweise 1 : 0,85 bis 1 : 1,30 und besonders bevorzugt von 1 : 0,9 bis 1 : 1,15 beträgt.

25 Die Ausgangskomponenten werden üblicherweise bei einer Temperatur von 0°C bis 100°C, bevorzugt 15 bis 60 °C gemischt und zur Reaktion gebracht. Die Vermischung kann mit den üblichen PUR-Verarbeitungsmaschinen erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Vermischung durch Niederdruckmaschinen oder Hochdruckmaschinen.

30 Die Einarbeitung der Mikrohohlkugeln c) in die PUR-Komponenten erfolgt nach aus dem Stand der Technik bekannten Methoden. Es ist möglich, die Mikrohohlkugeln vor der Umsetzung mindestens einer der Komponenten a) oder b) zuzugeben und/oder die Mikrohohlkugeln unmittelbar nach Umsetzung der Komponenten a) und b) dem noch reagierenden Umsetzungsgemisch zuzugeben. Beispiele für geeignete Vermischungsverfahren sind in WO 94/20286, WO 02/102887 und WO 02/072701 beschrieben. Bevorzugt wird nach der Mischtopfmethodem gemäß WO 02/102887 verfahren.

40 Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen syntaktischen Polyurethane zur Dämmung von Off-Shore-Rohren oder zur Herstellung von Muffen für Off-Shore-Rohre, sowie zur Herstellung oder Beschichtung anderer Teile

und Geräte im Bereich Off-Shore. Beispiele für andere Teile und Geräte im Bereich Off-Shore sind Bohrlochanschlüssen, Rohrsammler, Pumpen und Bojen.

- 5 Unter Off-Shore Rohr wird im Rahmen dieser Erfindung ein Rohr verstanden, welches zur Förderung von Öl und Gas dient. Das Öl/ Gas strömt im allgemeinen hierin vom Meeresboden auf Plattformen, in Schiffe/ Tanker oder auch direkt an Land.

Unter Muffen sind die Verbindungen von zwei Rohren oder Rohrteilen zu verstehen.

- 10 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Off-Shore-Rohr, aufgebaut aus
(i) einem innerem Rohr daran haftend angebracht
(ii) eine Schicht aus erfindungsgemäßen syntaktischen Polyurethanen.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Schicht aus erfindungsgemäßen syntaktischen Polyurethan eine Dicke von 5 bis 200 mm, bevorzugt 10 bis 170 mm, besonders bevorzugt 15 bis 150 mm auf.

- Es ist weiterhin möglich, dass auf der Schicht aus erfindungsgemäßen Polyurethan eine weitere Schicht, z.B. eine Deckschicht aus einem Thermoplasten, angebracht ist.
20 Bevorzugt ist jedoch, dass bei den erfindungsgemäßen Off-Shore-Rohre auf der Schicht (ii) aus syntaktischem Polyurethan keine weitere Schicht mehr angebracht ist.

- Schließlich ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren (auch als Rotationsgießverfahren bezeichnet) zur Herstellung von erfindungsgemäßen Off-Shore-Rohren, umfassend
25 die Schritte

- 1) Bereitstellen eines inneren Rohres, das mit syntaktischen Polyurethan beschichtet werden soll,
- 2) Rotieren des zu beschichteten Rohres in axialer Richtung,
- 3) Aufbringen eines nicht ausreagierten Reaktionsgemisches zur Herstellung der
30 Schicht aus syntaktischen Polyurethan, enthaltend die Komponenten a), b) und c), auf das rotierende Rohr.

- Im allgemeinen erfolgt in Schritt 3) das Aufbringen des Reaktionsgemisches durch Aufgießen auf das sich drehende Rohr. Bei dem Reaktionsgemisch handelt es sich um
35 ein Polyurethangemisch, das durch Vermischen der Komponenten a), b) und c) mittels herkömmlicher Mischvorrichtungen, z.B. Niederdruckmischkopf, erhalten wurde. Der Vorschub des Mischkopfs oder des Rohres wird im allgemeinen so eingestellt, dass bei konstantem Ausstoß die gewünschte Dicke der syntaktischen Polyurethanschicht erreicht wird.

Patentansprüche

1. Syntaktisches Polyurethan,
erhältlich durch Umsetzung von
- 5 a) einer Polyisocyanatkomponente mit
b) einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) die Bestandteile
b1) ein Polyetherpolyol auf Basis eines difunktionellen Startermoleküls,
b2) ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls und
b3) ein Kettenverlängerungsmittel
- 10 umfasst, in Gegenwart von
c) Mikrohohlkugeln.
2. Syntaktisches Polyurethan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der
Polyolbestandteil b2) die Bestandteile
- 15 b2-1) ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls mit ei-
nem mittleren Molekulargewicht von 400 g/mol bis 3500 g/mol und
b2-2) ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls mit ei-
nem mittleren Molekulargewicht von mehr als 3500 g/mol bis 8000 g/mol
umfasst.
- 20 3. Syntaktisches Polyurethan nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass die Polyolkomponente b) zusätzlich einen Bestandteil
b4) ein Polyetherpolyol auf Basis eines vier- oder höherfunktionellen Starter-
moleküls
- 25 enthält.
4. Syntaktisches Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die einzelnen Bestandteile der Polyolkomponente b) so gewählt
werden, dass die Polyolkomponente b) eine Viskosität von weniger als 500
- 30 mPas bei 25 °C, gemessen nach DIN 53019, aufweist.
5. Syntaktisches Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die Komponenten
- 35 b1) in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%,
b2) in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-% und
b3) in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-%,
bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyolkomponente b), vorhanden sind.

6. Verfahren zur Herstellung von syntaktischen Polyurethanen durch Umsetzung von
- 5 a) einer Polyisocyanatkomponente mit
 b) einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) die Bestandteile
 b1) ein Polyetherpolyol auf Basis eines difunktionellen Startermoleküls,
 b2) ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls und
 b3) ein Kettenverlängerungsmittel
umfasst, in Gegenwart von
10 c) Mikrohohlkugeln.
7. Verwendung von syntaktischen Polyurethanen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Dämmung von Off-Shore-Rohren
8. Off-Shore-Rohr, aufgebaut aus
- 15 (i) einem innerem Rohr, daran haftend angebracht
 (ii) eine Schicht aus syntaktischen Polyurethanen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
9. Off-Shore-Rohr nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (ii) aus syntaktischen Polyurethan eine Dicke von 5 bis 200 mm aufweist.
- 20
10. Verfahren zur Herstellung von Off-Shore-Rohren nach Anspruch 8 oder 9, umfassend die Schritte
- 25 1) Bereitstellen eines inneren Rohres, das mit syntaktischen Polyurethan beschichtet werden soll,
 2) Rotieren des zu beschichteten Rohres
 3) Aufbringen eines nicht ausreagierten Reaktionsgemisches zur Herstellung der Schicht aus syntaktischen Polyurethan, enthaltend die Komponenten a), b) und c), auf das rotierende Rohr.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No
PCT/EP2004/013990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/48 C08G18/66 C08J9/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 431 323 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 23 June 2004 (2004-06-23) paragraph '0003!; examples 1,2 -----	1-10
X	DE 197 28 792 A1 (BAYER AG, 51373 LEVERKUSEN, DE) 7 January 1999 (1999-01-07) example 7 -----	1, 3-6
X	US 5 260 343 A (HARRISON ET AL) 9 November 1993 (1993-11-09) table 2 -----	1, 4-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2005

Date of mailing of the international search report

18/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter al Application No
PCT/EP2004/013990

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1431323	A	23-06-2004	DE 10259267 A1	01-07-2004
			EP 1431323 A1	23-06-2004
			US 2004127672 A1	01-07-2004
DE 19728792	A1	07-01-1999	NONE	
US 5260343	A	09-11-1993	CA 2107416 A1	05-07-1994
			GB 2273938 A	06-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter ales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013990

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/48 C08G18/66 C08J9/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 1 431 323 A (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT) 23. Juni 2004 (2004-06-23) Absatz '0003!; Beispiele 1,2 -----	1-10
X	DE 197 28 792 A1 (BAYER AG, 51373 LEVERKUSEN, DE) 7. Januar 1999 (1999-01-07) Beispiel 7 -----	1,3-6
X	US 5 260 343 A (HARRISON ET AL) 9. November 1993 (1993-11-09) Tabelle 2 -----	1,4-6

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013990

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1431323	A	23-06-2004	DE	10259267 A1	01-07-2004
			EP	1431323 A1	23-06-2004
			US	2004127672 A1	01-07-2004
<hr/>					
DE 19728792	A1	07-01-1999	KEINE		
<hr/>					
US 5260343	A	09-11-1993	CA	2107416 A1	05-07-1994
			GB	2273938 A	06-07-1994
<hr/>					